

## 탈묵펄프 및 열기계펄프의 공정 조절을 통한 인쇄용지의 품질향상 연구

황성준 · 임종근 · 김형진<sup>†</sup> · 정성현<sup>1</sup>

접수일(2015년 8월 17일), 수정일(2015년 8월 31일), 채택일(2015년 9월 2일)

### Studies on the Quality Improvement of Printing Paper by Process Controlling of DIP and TMP

Sung-Jun Hwang, Jong-Keun Lim, Hyoung-Jin Kim<sup>†</sup> and Sung-Hyun Chung<sup>1</sup>

Received August 17, 2015; Received in revised form August 31, 2015; Accepted September 2, 2015

#### ABSTRACT

Recently, the use of wood resources has been limited due to global environmental change, like global warming and desertification. It is very critical in Korea's paper industries because lots of virgin pulp are dependant on direct import from abroad for printing grade of paper. In this work, the alternatively best available technique for reducing the import amounts of BKP (bleached Kraft pulp) was considered by mixing DIP (deinked pulp) and TMP (thermomechanical pulp) for the manufacture of high quality paper. Generally known, the sheet prepared from fibrous raw materials of DIP and TMP has lower strength and optical properties than that prepared from BKP. This study was aimed to improve the sheet quality by using DIP and TMP. 4 kinds of polyelectrolytes were approached to find out the best effects on physical strength and optical brightness improvements, and high retention behaviors with GCC (ground calcium carbonate).

In conclusion, amphoteric PAM with 1,000,000 molecular weight (g/mol) and 0.5 charge density (meq/g) was best for the improvement of strength properties with the mixture of DIP and TMP. GCC retention rate was also the highest with cationic-PAM of above 2,000,000 molecular weight (g/mol) and about 2.0-3.0 charge density (meq/g) of strengthening agent.

**Keywords:** *Deinked pulp, thermomechanical pulp, dry strength agent, ground calcium carbonate*

• 국민대학교 삼립과학대학 임산생명공학과(Department of Forest Products & Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul, 136-702, Korea)

<sup>1</sup> 전주페이퍼(KCCL Building 45 Namdaemunro 4ga, Chung-gu, Seoul, 100-743, Korea)

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author): E-mail: [hyjikim@kookmin.ac.kr](mailto:hyjikim@kookmin.ac.kr)

## 1. 서론

최근 지구환경 변화로 인해 온난화, 사막화가 진행되고 있으며, 이에 따라 이산화탄소 배출량 감소 및 탄소 고정화 기술 개발, 환경보호 정책 등이 강화되어 목재 자원의 이용이 제한되고 있다. 국내 산림 자원의 경우 전체의 약 90% 정도가 30년생 미만인 상태이다. 특히 목재로 사용할 수 있는 수령 50년생 이상의 숲은 전체의 약 0.6% 미만으로 매년 목재 사용량의 95% 이상을 해외에 의존하고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 또한 목재 자원의 가격은 매년 증가할 것으로 예측되며 그 중 원목으로부터 천연펄프를 생산하는 펄프·제지 산업은 민감한 영향을 받을 것으로 예측된다.<sup>2)</sup> 전체 종이 소비량의 23%를 차지하는 인쇄용지 생산의 경우 매년 2,390천 M/T의 천연펄프를 수입하고 있는 실정이며 소비된 백상지의 약 20% 만이라도 재활용하여 인쇄용지를 제조한다면 수만 톤 이상의 펄프 수입량을 줄일 수 있을 것이다.<sup>3)</sup> 그러나 OMG(old magazine), ONP(old newsprint), OCC(old corrugated containers), white ledger의 폐지 자원을 재활용하여 제조하는 DIP(deinked pulp)에는 잔존 잉크, 부유 고형분, 용존 고형분, 회분, 스티키 등에 의한 소수성 물질들이 포함되어 있다.<sup>4)</sup> 이러한 오염물질들은 섬유 간 결합을 방해하는 인자로 작용하여 종이의 결합강도 저하를 유발하며 섬유 표면에 흡착된 잉크 입자에 의해 종이의 백색도를 감소시키기도 한다. 이러한 오염물질들은 repulping 공정을 통해 잉크를 바리 시킨 후 정선 및 제지공정을 거쳐 큰 입자의 오염물질들을 제거하며 부유부상공정을 통해 소수성 특성을 지닌 오일상 잉크 입자와 바니시 및 접착제 입자들을 제거시킨다. 또한 세척 및 DAF(dissolved air floatation)공정을 거쳐 잔존 잉크(residual ink), 콜로이드 물질, 금속이온(metal ion) 등을 제거시킨 후 개질 및 표백약품 처리를 통해 종이의 백색도를 상승시킨다.<sup>5,6)</sup>

DIP 표백 방법은 단단의 산화-환원표백 방법이 주로 이용되며 산화표백에는 주로 가성소다(NaOH), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 규산소다(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 등이 이용되고 있다. 가성소다는 섬유를 팽윤시켜 섬유와 잉크간의 접착력을 감소시키는 역할을 하며 과산화수소는 가성소다와 함께 반응하여 퍼하이드록실 음이온(perhydroxyl anion)을 생성하여 리그닌에서 발생하는 발색단을 제거시킨다. 또한 규산소다(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)는 알칼리도를 상승시켜 pH의 완충

작용과 섬유와 박리된 잉크 입자를 안정화시켜 섬유로의 재흡착을 방지하는 역할을 한다.<sup>7)</sup> 또한 환원표백에 주로 사용되는 FAS(formanidine sulfinic acid)와 차아황산나트륨(sodium dithionite)은 색지에 함유된 염료를 제거하는데 효과적이며 재생펄프 내에 존재하는 대표적 염료 성분인 azo기를 분해하고 리그닌의 발색단을 제거하는 역할을 한다.<sup>8)</sup>

국내 제지산업에서는 DIP 뿐만 아니라 최종 제품의 원가 절감, 벌크 향상, dirt 발생량을 줄이기 위해 국내산 소나무(*Pinus densiflora*)를 원료로 TMP(thermomechanical pulp)를 제조하여 혼합 사용하기도 한다. TMP는 장섬유장을 유지하며 섬유의 강도가 우수하고 결속 섬유가 상대적으로 낮은 장점이 있다. 또한 국내산 TMP는 리그닌 함량이 높고 pitch 성분에 의한 sticky 물질의 생성, 목재 칩의 열화학적 전처리 등에 의해 펄프의 백색도 감소 및 표백효율의 저하 등 단점도 존재한다.<sup>9)</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위해 refiner, screening, thickening 공정 및 산화표백 공정을 통해 TMP의 품질을 향상시켜 화장지, 교과서용지, 신문용지, 인쇄용지 등에 혼합하여 사용하고 있다. 그러나 품질이 개선된 DIP 및 TMP는 수입 원료로 사용되는 표백크라프트 펄프보다 여전히 낮은 물리적·광학적 특성을 지니므로 고분자전해질 및 충전제를 첨가하여 종이의 품질을 개선시키기 위한 많은 연구가 진행 중이다.<sup>10)</sup> 주로 보류향상제, 지력증강제, 탈수축진제, 지함개선제 등은 고분자 전해질에 의한 응집 또는 분산시켜 폭넓게 사용되고 있으며 탄산칼슘 등의 충전제를 보류시켜 종이의 불투명도 및 백색도를 향상시킨다.<sup>11)</sup> 제지산업에서는 석회석을 분쇄하여 제조하는 GCC(ground calcium carbonate)와 소석회를 이산화탄소와 반응시켜 합성하는 PCC(precipitated calcium carbonate)를 가장 널리 사용하고 있다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 인쇄용지에 사용되고 있는 수입 표백펄프의 사용량을 줄이기 위해 폐지를 재활용하여 제조되는 DIP와 국내산 소나무의 원료로 제조되는 TMP를 이용해 인쇄용지에 적합한 원지를 제조하고자 하였다. 정선 및 표백처리 공정을 거친 DIP 및 TMP를 A사로부터 분양받아 DIP 혼합비에 따른 수초지의 특성을 분석, 강도적 성질 개선을 위한 지력증강제 탐색 및 GCC 보류에 의한 광학적 특성의 개선을 시도하였다.

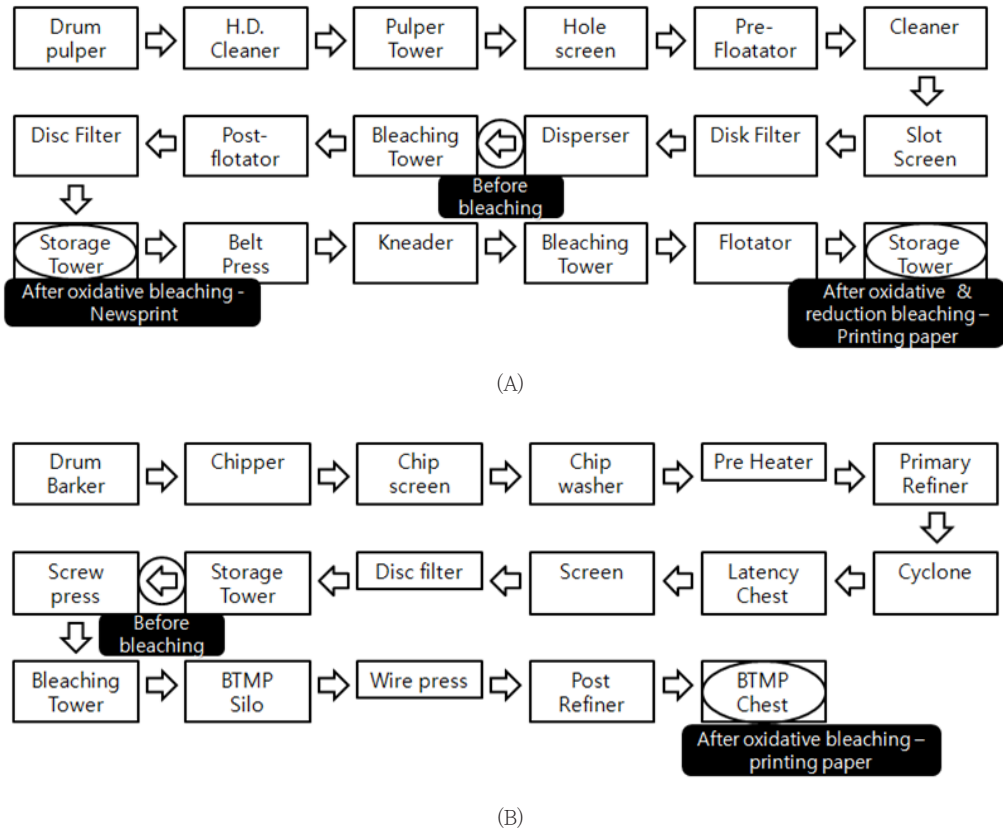


Fig. 1. Sampling point of DIP (A) and TMP (B) slurry.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 펄프섬유

Fig. 1에 나타난 바와 같이 A사에서 제조되는 표백공정 전의 DIP와 2단 탈묵공정 및 산화 표백공정을 거쳐 신문용지 생산에 사용하는 DIP, 3단 탈묵처리 후 산화·환원 표백공정을 거쳐 인쇄용지 생산에 사용하는 고백색 WDIP를 분양받아 사용하였다. 또한 표백공정 전의 CTMP와 산화표백 공정을 거쳐 인쇄용지 생산에 사용하는 고백색 BTMP를 분양받아 사용하였다.

#### 2.1.2 고분자 전해질

본 실험에서는 지력증강용 고분자전해질로서 C-PAM (cationic polyacrylamide), amphoteric-PAM 2 종 및

PVAm(polyvinylamine)<sup>13)</sup> 등 총 4종을 사용하였으며, 그 특성을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Characteristics of dry strength additives

Chemicals	Molecular weight, g/mol	Charge density, meq/g	Remark
Amphoteric PAM	≅ 1,000,000	≅ 0.40	Amp A
Amphoteric PAM	≅ 500,000	≅ 0.30	Amp B
Cationic PAM	≅ 2,000,000	≅ 2.0-3.0	C-PAM
PVAm	≅ 500,000	≅ 7.0-8.0	PVAm

#### 2.1.3 고분자 전해질과 충전제

총 4종의 지력증강제와 함께 B사의 중질탄산칼슘

(Grounded Calcium Carbonate, GCC)을 분양 받아 사용하였으며, C사의 분자량 약 4,000,000 g/mol, 전하 밀도 약 1-2 meq/g 특성을 지니는 고분자 전해질의 양이온성 PAM을 분양받아 보류제로서 사용하였다.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 DIP 및 TMP의 물리·화학적 특성 평가

정선 및 표백공정에 따라 각각 5 종의 DIP 및 TMP 펄프의  $\alpha$ -cellulose(KS M ISO 7044), Klason lignin(KS M ISO 7045), extractives(KS M ISO 7039), ash(KS M ISO 1762)를 측정하였으며, 또한 펄프의 여수도(KS M ISO 5367-2)를 측정하였다.

### 2.2.2 수초지 제조

분양받은 DIP 및 TMP 5 종을 사용하여 수초지를 제조하였으며 정선 및 표백 처리에 따른 시트의 물리적·광학적 특성 변화를 분석하였다. 또한 최종 공정에서 제조된 고백색 탈목펄프(WDIP)를 45, 50, 55, 60%까지 투입하였으며 표백열기계펄프(BTMP)를 55, 50, 45, 40%까지 비율을 달리하여 혼합한 후 초지한 시트의 특성을 분석하였다. 공정조절 인자로서 혼합 지료가 투입된 수초지의 강도 향상을 위해 지력증강제 4종을 선정하여 전건섬유 기준으로 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%까지 첨가하여 시트의 강도를 비교하고자 하였다. 또한 Filler 투입에 따른 수초지의 물리적 거동을 분석하고자 4종의 지력증강제를 전건섬유 기준 0.4%로 고정하여 투입하였으며 GCC를 평량 기준 4%로 고정시켜 첨가하였다. 또한 보류제로서 C-PAM을 전건섬유 기준 0.025%를 첨가하여 지력증강제, 충전제, 보류제 순으로 첨가하면서 RDA(Retention and Drainage Analyzer)를 이용해 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조 하였다.

### 2.2.3 고분자 특성에 따른 발생 폐수의 환경성 평가

고분자 전해질의 종류에 따른 발생 폐수의 특성 변화를 분석하기 위해 RDA를 이용하여 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조한 후 발생하는 여액을 채취하여 탁도(HACH 2100P turbidimeter) 및 SCOD<sub>Cr</sub>(HACH DR/2500 spectrophotometer)를 측정하였다.

### 2.2.4 수초지의 물리적·광학적 특성 평가

DIP 및 TMP에 의한 섬유조성 및 공정 조절제 첨가 조건에 따라 제작한 시트를 KS M ISO 187에 의거하여 온도 23±1℃, 상대습도 50±2%의 항온·항습실에서 24 시간 이상 조습처리를 행한 후 KS M ISO 534에 따라 수초지의 평량과 두께를 측정하여 벌크로 환산 하였다. 또한 수초지의 물리적, 강도적 특성 분석을 위해 투기도(KS M ISO 5636-3), 거칠음도(T555 om-10), 인장강도, 신장률(KS M ISO 1924-2), stiffness(KS M 7096)를 측정하였으며, 지합(2D lab formation sensor, Tech pap) 특성을 평가하였다. 거칠음도는 실험실용 drum dryer의 실린더 면과 접촉하는 종이면을 측정하였다. 또한 초지한 시트의 광학적 특성 분석을 위해 백색도(KS M ISO 2470), 불투명도(KS M ISO 2470-1)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 공정조건에 따른 DIP 및 TMP 섬유의 화학적 특성 분석

공정조건에 따른 DIP 및 TMP 섬유의 특성 차이를 분석하여 Table 2에 나타냈다. DIP의 경우 이미 고해처리를 진행한 펄프를 재사용함으로써 섬유의 hornification 현상에 의해 별도의 고해 공정은 없었으나 정선 공정을 통해 230 mL CSF까지 감소하였으며, TMP의 경우 post-refiner 처리 후 고해 효과로 인해 150 mL CSF까지 감소함을 확인 할 수 있었다. DIP와 TMP 섬유의 화학적 특성을 비교하였을 때 리그닌 및 추출물 함량은 TMP 섬유가 DIP 섬유보다 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 이미 제지공정을 통해 신문용지나 인쇄용지로 생산된 폐지를 재활용하여 섬유화 시킨 DIP와는 달리 TMP는 목재칩을 원료로 하여 마쇄시켜 제조하였기 때문에 높게 나타난 것<sup>14)</sup>으로 사료된다. 반면 회분 함량은 TMP 섬유에서 보다 DIP 섬유에서 높았으며, 이는 펄프 내에 소수성 입자를 지닌 콜로이드 물질뿐만 아니라 잔류물, 충전제, 안료, 코팅용 피그먼트 등 다양한 물질들이 내포되어 있기 때문으로 사료된다. 또한 정선처리 공정 및 표백처리 공정을 거칠수록 리그닌, 추출물 및 회분 함량이 모두 감소하는 것을 확인 할 수 있었으며, 섬유의  $\alpha$ -cellulose 함량은 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 2. Fiber properties evaluation of DIP and TMP by process treatment

	Before bleaching, TMP	After oxidation bleaching, TMP	Before bleaching, DIP	After oxidation bleaching, DIP	Oxidative & reductive bleaching, DIP
Freeness, mL CSF	180	150	380	310	230
Klason lignin, %	22.39	18.04	20.92	20.21	16.37
Extractives, %	6.82	5.56	5.86	5.05	3.75
Ash content, %	1.31	0.41	4.17	3.19	1.81
$\alpha$ -cellulose content, %	73.7	85.76	59.54	64.88	80.97

### 3.2 DIP 및 TMP 섬유로 초지한 시트의 물리적·광학적 특성

DIP 및 TMP를 원료로 초지한 시트의 물리적·광학적 특성을 비교 평가하였다. Fig. 2에서와 같이 TMP로 초지한 시트의 거칠음도 값은 DIP 보다 높음을 확인 할 수 있었으며 공정 처리에 의한 변화는 크지 않음을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 3에서와 같이 DIP로 초지한 시트 보다 TMP로 초지한 시트의 벌크 값은 약 1 cm<sup>3</sup>/g 정도 높아 충전제와 bulky agent와 같은 벌크 향상 효과를 확인할 수 있었다.<sup>15)</sup> Fig. 4는 신장률 변화를 나타낸 결과로서 TMP로 초지한 시트는 DIP로 초지한 시트 보다 신장률은 낮았다. 이는 TMP 자체의 강직한 섬유와 낮은 경직도, 높은 함량의 결속 섬유를 포함하고 있기 때문으로 사료된다. 또한 공정 처리에 따른 변화는 크지 않았다. Fig. 5는 인장지수 변화를 나타낸 결과로서 DIP로 초지한 시트가 TMP로 초지한 시트 보다 인장지수는 높았다. 또한 DIP, TMP 모두 공정처리를 진행 할수록 인장지수는 향상되었고 투기도는 낮아지는 경향을 나타냈다. 이는 TMP의 경우 정선공정 처리로 인한 리그닌, sticky 물질들이 제거 되었고 post-refiner 공정에 의한 고해 효과로 인해 섬유의 피브릴화가 이루어졌기 때문으로 사료된다. DIP의 경우 정선처리 및 3단계 까지 이루어진 탈묵공정과 니더 처리에 의해 섬유간 결합을 방해하는 잔류인크 및 오염물질들이 제거되어 섬유간의 강한 네트워크가 형성되었기 때문으로 사료된다. Fig. 6은 수초지의 백색도 변화를 나타낸 것으로서 TMP 경우 primary refiner부터 dump 출구까지 백색도는 50% ISO로 측정되었으며, 과산화수소를 이용한 산화표백 처리공정을 거친 BTMP의 경우 백색도는 70% ISO 이상으로 측정되었다. 이는 산화 표백 처리로 인한 섬유에 존재하

는 천연 색소 및 2차적으로 부합된 착색 물질들과 lignin 발색단의 제거로 인한 결과로 판단된다. DIP의 경우 disperser 출구에서 채취한 펄프의 백색도는 50% ISO로 측정되었으며, 산화표백 처리를 통한 신문용지용 DIP의 백색도는 60% ISO로 측정되었다. 또한 산화표백 및 환원표백 처리를 거친 인쇄용지 WDIP의 경우 70% ISO로 측정되어 3단 탈묵공정 및 다단 표백 처리를 진행 할수록 시트의 백색도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

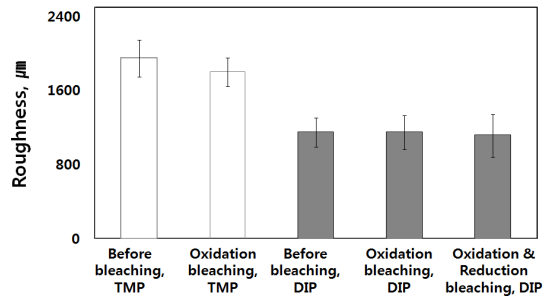


Fig. 2. Changes in roughness of handsheet prepared from TMP and DIP slurry.

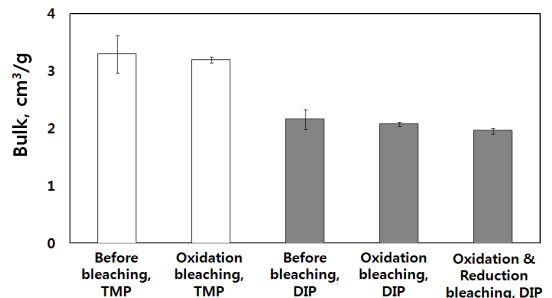


Fig. 3. Changes in bulk of handsheet prepared from TMP and DIP slurry.

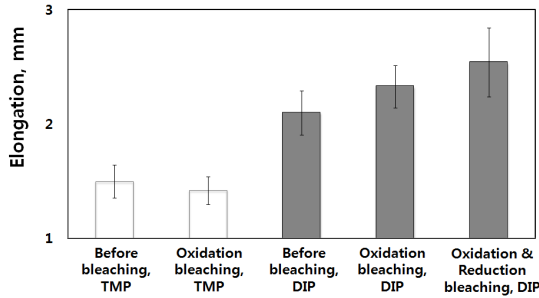


Fig. 4. Changes in elongation of handsheet prepared from TMP and DIP slurry.

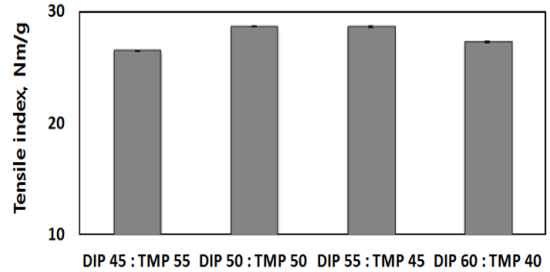


Fig. 7. Changes in tensile index of handsheet by mixing ratio of WDIP and BTMP.

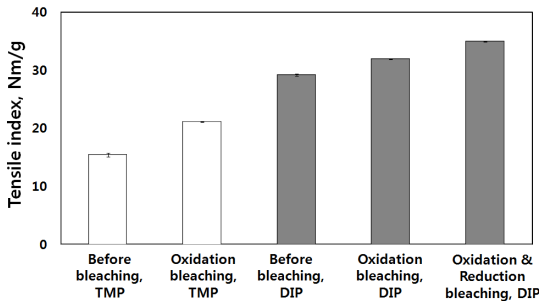


Fig. 5. Changes in tensile index of handsheet prepared from TMP and DIP slurry.

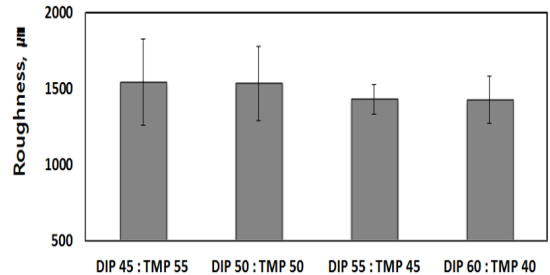


Fig. 8. Changes in roughness of handsheet by mixing ratio of WDIP and BTMP.

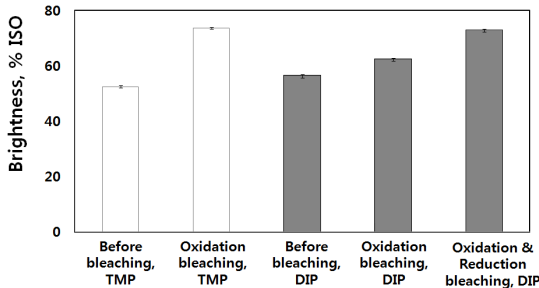


Fig. 6. Changes in brightness of handsheet prepared from TMP and DIP slurry.

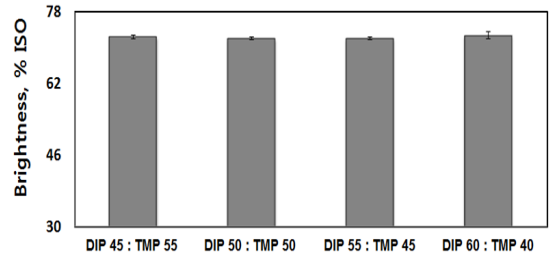


Fig. 9. Changes in brightness of handsheet by mixing ratio of WDIP and BTMP.

### 3.3 DIP, TMP 혼합비율에 따른 물리적·광학적 특성 분석

각각의 단위공정을 거쳐 인쇄용지 원료로 사용되는 BTMP, WDIP의 혼합 비율에 따른 시트의 특성 변화를 분석하고자 하였다. TMP는 섬유 자체의 특성에 의해 시트의 벌크 값이 향상 되었으며 TMP 비율이 15% 감소하여도 벌크 변화에는 크게 영향을 주지 않았으며 수초지의 인장지수는 Fig. 7에서와 같이 WDIP의 혼합비율

이 증가할수록 향상되는 경향을 나타냈다. Fig. 8은 혼합 수초지의 거칠음을 나타낸 결과로서 TMP의 비율이 증가할수록 시트의 표면이 거친 것을 확인할 수 있었다. 시트의 백색도는 Fig. 9에서와 같이 인쇄용지로 사용되는 WDIP와 BTMP를 혼합하여 초지하였을 경우 백색도는 71-72% ISO로 측정되었으며 혼합 비율별 변화는 크지 않았다.



### 3.4 고분자 전해질 투입에 따른 수초지의 물리적·광학적 특성 평가

#### 3.4.1 고분자 전해질 투입에 따른 ash의 보류도 및 환경부하 특성 평가

Fig. 10은 DIP 60%, TMP 40%로 혼합된 지료에 지력 증강제 투입시의 종이 내 ash함량의 변화율을 측정된 결과이며 Fig. 11은 수초 시 발생하는 폐수의 탁도, COD 값을 나타낸 결과이다. 약품 투입량이 증가 할수록 전체 적으로 ash의 보류도가 상승하는 경향을 나타냈으며 동시에 탁도와 COD 값이 감소하였다. 이는 DIP에 잔존하는 금속이온, 색소, 컴파운드, sticky, 미세분과 같은 오염 물질들이 약품에 의해 종이 내 보류되어 ash함량이 증가하였으며 초지 시 발생한 폐수의 탁도, COD 값이 감소한 것으로 사료된다. 특히 C-PAM 투입 시 ash보류도가 가장 높게 측정되었으며 탁도, COD 값은 가장 낮게 측정되었는데 이는 약 2.0-3.0 meq/g의 양이온성의 전하밀도로 인해 지료 조성분 주위로 형성된 전기가 중층을 압축함으로써 입자의 표면에 흡착되어 패치를 형성하는 반데르-발스 힘과 200만 g/mol 이상의 분자량으로 인한 입자 사이에 가교를 형성하여 이루어진 강한응집 효과로 판단된다. 반면 약 7.0-8.0 meq/g의 전하밀도를 갖는 PVAm의 초기 투입 시 ash 보류의 상승 효과를 보였지만 0.6% 이상에는 ash 보류도가 급격하게 감소되는 결과를 보였는데 이는 섬유 표면전하를 완전히 중화시켰을 뿐 아니라 전하역전 현상으로 ash가 더 이상 보류되지 못하였고 이에 따른 수초 시 발생하는 폐수의 탁도, COD 값이 상승 한 것으로 사료된다.<sup>16)</sup> 분자량 약 100만 g/mol 정도의 특성을 갖는 amphoteric-PAM은 약품 투입량과 비례하게 ash 보류율이 상승 하였으며 탁도, COD 값은 감소하는 경향을 나타내었다

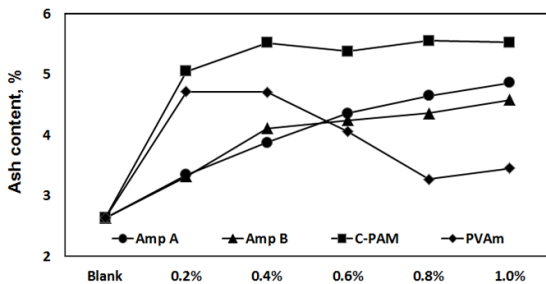


Fig. 10. Changes in ash content by addition of polyelectrolytes.

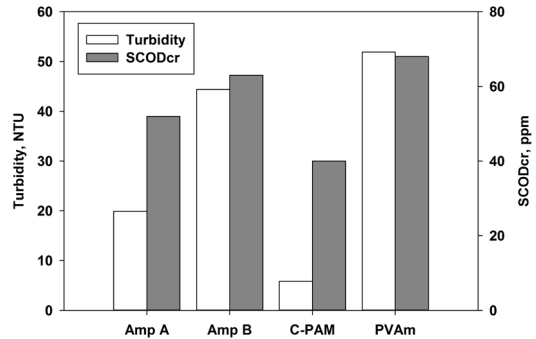


Fig. 11. Changes in turbidity and SCODcr by addition of polyelectrolytes.

데 이는 두 입자 사이의 가교결합이 형성되었기 때문으로 판단된다. 반면 상대적으로 낮은 분자량 50만 g/mol 이하의 특성 갖는 Amp B의 경우 두 입자 사이의 가교결합을 형성하지 못하였기 때문에 낮은 ash 보류율과 높은 탁도, COD 값을 나타낸 것으로 판단된다.

#### 3.4.2 고분자 전해질 첨가에 따른 시트의 물리적·광학적 특성 평가

Amphoteric PAM 계열의 분자량 약 100만 g/mol, 전하밀도 약 0.4 meq/g의 Amp A를 첨가함에 따라 Fig. 12에서와 같이 시트의 인장강도는 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 가교결합으로 생성된 섬유와 미세분의 응집효과로 인해 발생한 강한 네트워크 형성으로 초지한 시트의 강도가 향상되었고, 지함은 감소하였으며 섬유 사이의 공극 생성으로 인해 투기도는 상승한 것으로 사료된다. 반면 분자량 약 50만 g/mol 이하, 전하밀도 약 0.3 meq/g의 Amp B의 경우 약품 첨가량에 따른 시트의 강도 변화는 크지 않음을 확인할 수 있었는데 이는 상대적으로 낮은 분자량으로 섬유 사이의 가교결합을 형성하지 못한 결과로 사료된다. 분자량 약 50만 g/mol, 전하밀도 약 7.0-8.0 meq/g의 특성을 갖는 PVAm의 경우 강한 전하밀도로 형성된 섬유의 응집 효과로 초기의 강도 특성은 향상되었으나 0.6% 이상을 첨가할 경우 오히려 강도가 저하되는 결과를 나타냈다. 이는 PVAm를 0.6% 이상 첨가할 경우 셀룰로오스의 표면전하가 양전하로 변화되어 발생하는 정전기적인 반발에 의해 약품 흡착력이 감소된 결과로 사료된다. C-PAM의 경우 높은 분자량과 전하밀도로 인해 섬유들이 과도

하게 응집되어 Fig. 13에서와 같이 지합은 매우 불량해졌으며 지필 내 공극 생성과 함께 수초지의 인장강도가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 14는 지력증강제 종류에 따른 수초지의 백색도 변화률을 나타낸 결과로서 수초지 내 ash 보류율이 증가할수록 백색도는 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 약품을 첨가함으로써 DIP에 존재하는 오염물질들이 섬유와 함께 응집되어 시트 내에 보류되었기 때문으로 판단된다. 특히 C-PAM과 PVAm 초기 투입 시 백색도는 가장 낮은 결과를 나타냈다.

### 3.4.3 지력증강제와 GCC의 투입에 따른 수초지의 물리적·광학적 특성 분석

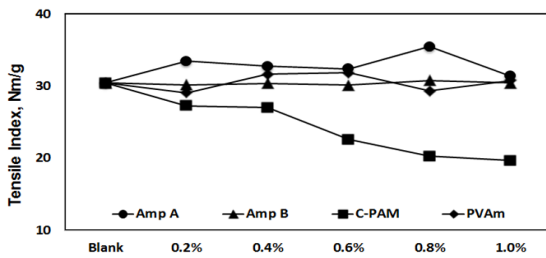


Fig. 12. Effect of polyelectrolytes on tensile index of handsheet.

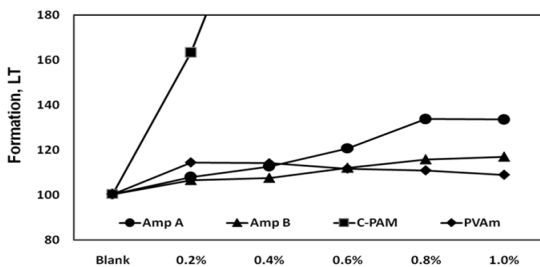


Fig. 13. Effect of polyelectrolytes on formation of handsheet.

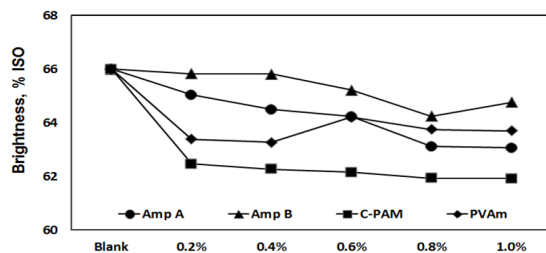


Fig. 14. Effect of polyelectrolytes on brightness of handsheet.

Fig. 15에서와 같이 C-PAM 투입 시 수초지 내 회분 함량은 가장 높았으며, Figs. 16, 17에서와 같이 GCC와 보류제만을 첨가한 경우 수초지의 백색도와 불투명도는 감소하는 결과를 보였는데 이는 시트 내에 보류된 회분 함량 중 DIP에 존재하는 오염물질들이 GCC 보다 높기 때문으로 사료된다. 반면 지력증강제를 함께 첨가한 경우 회분의 높은 보류율과 함께 시트의 백색도와 불투명도는 높게 나타났으며 이는 지력증강제가 GCC의 선응집제로서 작용하게 되어 size가 증가하게 되고 보류제가 섬유와 GCC의 응집을 유도했기 때문으로 사료된다.<sup>17)</sup> 특히 200만 g/mol 이상의 분자량과 약 2.0-3.0 meq/g의 전하밀도 특성을 지니는 C-PAM에서의 시트는 회분 함량이 가장 높았으며 백색도와 불투명도도 가장 높은 결

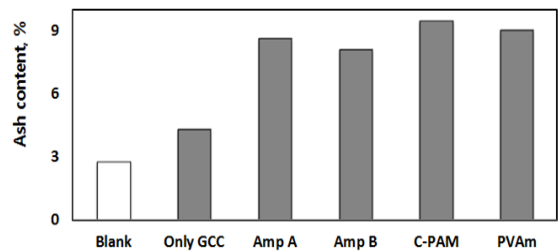


Fig. 15. Changes in ash contents of handsheet filled with GCC and polyelectrolytes.

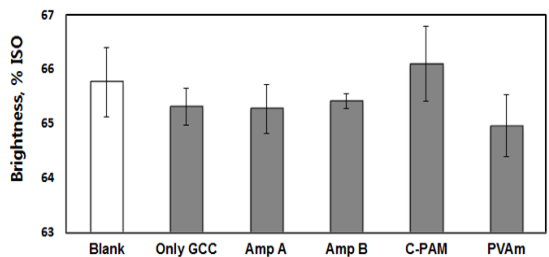


Fig. 16. Changes in brightness of handsheet filled with GCC and polyelectrolytes.

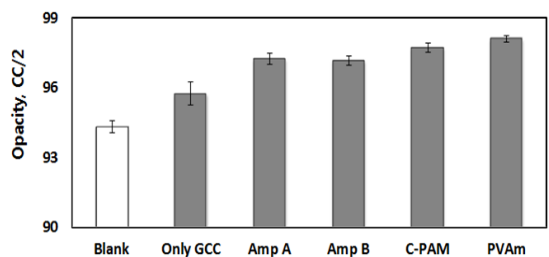


Fig. 17. Changes in opacity of handsheet filled with GCC and polyelectrolytes.



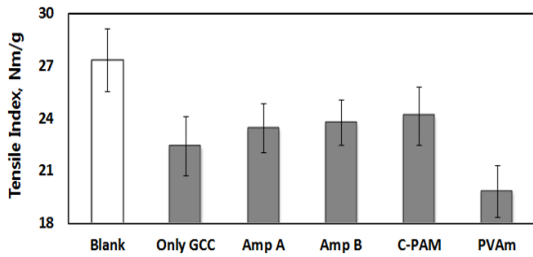


Fig. 18. Changes in tensile index of handsheet filled with GCC and polyelectrolytes.

과를 나타냈다. 또한 Fig. 18에서와 같이 GCC의 보류와 함께 시트의 강도적 특성이 저하되는 결과를 나타냈는데 이는 충전제를 첨가한 경우 투입하지 않은 시트에 비해 상대적으로 수소결합 및 충전제 입자에 의한 섬유간 결합을 방해하는 인자로 작용하기 때문으로 판단된다.<sup>18)</sup>

#### 4. 결론

TMP 및 DIP의 정선, 표백 처리를 진행할수록 시트의 광학적 특성은 향상되었으며 펄프의 여수도 및 리그닌, 추출물, 회분 함량의 감소와 함께 시트의 강도 특성이 개선됨을 확인 할 수 있었다. 또한 TMP, DIP 혼합 비율에 따른 초지적성 분석 결과 DIP의 첨가량이 증가할수록 강도 특성은 향상되었으며 거칠음도는 감소함을 확인하여 DIP 및 TMP의 혼합 비율을 60:40으로 최적화 하였다. 첨가제에 따른 수초지의 물리적·광학적 특성 평가 결과 amphoteric-PAM(분자량 약 100만 g/mol)의 첨가량을 증가할수록 시트 내의 회분 보류율 및 강도 특성은 향상되었으며, 상대적으로 낮은 분자량의 amphoteric-PAM(분자량 50만 g/mol 이하)은 낮은 회분 보류율 및 시트의 강도 변화에는 영향을 미치지 못했다. 분자량 200만 g/mol 이상, 전하밀도 2.0~3.0 meq/g 조건의 C-PAM은 과도한 floc 응집으로 인해 시트의 강도 감소 및 지합 불량의 결과를 야기했다. 따라서 지력증강제만을 첨가한 경우 분자량 약 100만 g/mol 정도의 amphoteric-PAM이 시트의 강도 특성에 가장 우수한 영향을 미칠 것으로 판단되었다. 반면 지력증강제와 Filler를 함께 첨가한 경우 분자량 200만 g/mol 이상, 전하밀도 2.0~3.0 meq/g의 cationic-PAM이 가장 우수한 GCC 보류율 및 백색도, 불투명도 특성을 나타냈다. 이와 같이 정선 및 표백공정을 통해 생산된 고백색

의 BTMP, WDIP 혼합 지료에 최적화된 지력증강제 및 보류제를 첨가함으로써 BKP를 대체 할 수 있는 인쇄용 원지 제조 가능성을 확인 할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 산업통상자원부 ‘글로벌전문기술개발사업 (과제번호:10042023)’의 지원에 의해 이루어졌습니다.

## Literature Cited

1. Korea Forest Service, The wood industry build-up master plan (2012–2016).
2. Park, H., Lee, J. D., and Lee, H. L., Printing Paper Industrial Competitiveness Survey, Research Report, Korea Trade Commission & Korea Institute for Industrial Economics and Trade (2010).
3. Kim, Y. J., A Change in Profitability of Domestic Paper Manufacturing Industry with Mid Term Forecast for Global Pulp Prices, Hana Institute of Finance series, No. 8, pp. 1–51 (2010).
4. Moilanen, A., Mörsky, P., Knuutinen, T., Krogerus, B., Ranta, J., Sipilä, K., and Johansson, A., Recycling and processing of ash from incineration of waste paper and deinking sludge from paper filler, *Pap Timber* 82(8):546–552 (2000).
5. John, K. B., Jan, D. M., and Maria, A. D. A., Office paper de-inking, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 3(4):360–367 (1998).
6. Thomas, A. C. and Julian, M. A., Desktop paper recycling: A survey of novel technologies that might recycle office paper within the office, *Journal of Materials Processing Technology* 173(1):111–123 (2006).
7. Celine, L., Joannie, M., and Claude, D., Ef-

- iciency and effluent characteristics from  $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp, *Cellulose Chemistry and Technology* 44(7-8):271-276 (2010).
8. Hans, U. S., *Pulp Bleaching Today*, ISBN 987-3-11-020737-8, pp 261-273 (2010).
  9. Kim, B. Y. and Yang, J. K., Studies on the characterization of TMP bleaching by hydrogen peroxide, *Journal of Korea TAPPI* 28(2):30-37 (1996).
  10. Allen, L. H. and Ouellet, S., Deposit control: A team effort leading to improvements in a TMP/DIP newsprint mill, *Pulp & Paper Canada* 108(3):45-50 (2007).
  11. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, K. P., Won, J. M., and Sohn, C. M., *Papermaking Science (Jeji kwaHak)*, Kwang-Il Publisher, Suwon, Korea, pp. 298-304 (1996).
  12. Lee, N. G. and No, J. H., GCC and PCC, *J. Miner. Soc. Korea (Mineral & industry)* 19(2):25-32 (2006).
  13. Cho, B.-U., Ryu, J. Y., Son, D. J., and Song, B. K., Application of cationic PVAm - anionic PAM dry strength aids system on a Kraft paper mill, *Journal of Korea TAPPI* 42(3):51-57 (2010).
  14. Xiao, Z., David, N., Mike, G. P., Adrian, T., and Sylvie, R., Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase, *Enzyme and Microbial Technology* 40(4):866-873 (2007).
  15. Kim, D. S., Yoon, D. H., and Sung, Y. J., The changes in drying efficiency and paper properties of linerboard by the application of the fractions of wood powder as a bulking agent, *Journal of Korea TAPPI* 46(5):61-68 (2014).
  16. Roland, R. N. and Jean-Francois, J., Adsorption of semiflexible polyelectrolytes on charged planar surfaces: Charge compensation, charge reversal, and multilayer formation, *Macromolecules* 32(26):9013-9025 (1999).
  17. Lee, K. H. and Lee, H. L., Preflocculation of GCC with cationic PAM and cationic starch and the influence of their dosage and shear rate on prefloc size, *Journal of Korea TAPPI* 38(4):28-34 (2006).
  18. Xiaoyu, C., Xueren, Q., and Xianhui, A., Using calcium carbonate whiskers as papermaking filler, *BioResources* 6(3):2435-2447 (2011).